



## **GENERATEUR ELECTROCHIMIQUE A ELECTROLYTE POLYMERIQUE TOUT SOLIDE COMPRENANT DES POLYMERES FLUORES**

L'invention concerne le domaine des générateurs électrochimiques tout solide, ou accumulateurs au lithium, rechargeables, du type  
5 comprenant au moins une électrode négative apte à fournir un cation lithium, un électrolyte polymérique alcalin tout solide et une électrode positive apte à incorporer l'espèce non ionisée correspondant audit cation lithium.

L'invention concerne également les électrolytes polymériques tout  
10 solide utiles, notamment, pour la réalisation des générateurs électrochimiques selon l'invention.

Le fonctionnement d'un accumulateur au lithium met en jeu le transfert par conduction ionique, par l'intermédiaire d'un électrolyte plastique ou liquide de cations lithium provenant de l'électrode négative ou "source"  
15 vers l'électrode positive ou "puits" pour l'espèce non ionisée correspondant au cation lithium.

Dans le cas des accumulateurs rechargeables dits secondaires, on sait que ceux-ci doivent présenter lors des nombreux cycles charge/décharge une énergie spécifique quasiment constante.

20 En pratique, un accumulateur doit pouvoir subir plus de 500 cycles charge/décharge sans que l'énergie délivrée soit diminuée de façon significative.

Un problème pouvant affecter la constance de l'énergie délivrée au cours des cycles charge/décharge réside dans le dépôt imparfait du lithium  
25 sur l'électrode négative au lithium. On a constaté en effet que dans les accumulateurs au lithium, le dépôt de lithium lors de la recharge se produit de façon inhomogène, sous forme d'arborescences ou dendrites, qui donne lieu à des courts-circuits locaux. Il est reconnu que ce phénomène prend naissance d'autant plus rapidement que la densité de courant est élevée.  
30 Ce phénomène limite la durée de vie des accumulateurs, c'est-à-dire le nombre de cycles charge/décharge.

L'utilisation d'un électrolyte polymérique pallie en partie à ce problème.



Deux technologies sont actuellement utilisées :

- la technologie tout solide ou « sèche »
- la technologie plastifiée ou gélifiée.

L'ajout d'un plastifiant se justifie par l'amélioration sensible de la  
5 conductivité ionique de la membrane électrolytique. Un fonctionnement à la  
température ambiante voir inférieure devient possible. Ce qui est loin d'être le  
cas pour la technologie tout solide.

L'ajout d'un plastifiant nécessite l'incorporation d'un autre polymère. En  
effet la tenue mécanique des polyethers (fréquemment utilisés dans ces 2  
10 technologies) est trop faible pour permettre une utilisation comme séparateur  
lorsqu'on leur incorpore un plastifiant. Ce polymère est en générale un  
polymère fluoré. Un ratio de 1 entre le polyether et le polymère fluoré est un  
bon compromis entre la conductivité et la tenue mécanique (voir US 6185645).  
L'incorporation d'une quantité trop importante de polymère fluoré aura des  
15 conséquences néfastes sur la conductivité puisque ce dernier est beaucoup  
moins bon que les polyethers en terme de conductivité ionique.

Dans le cas de la technologie tout solide la tenue mécanique est  
assurée par le polyether lui-même. Sa tenue mécanique est suffisante et ne  
nécessite pas l'incorporation d'un autre polymère. L'incorporation d'un  
20 polymère fluoré devient même néfaste du point de vue de la conductivité  
ionique.

En général, de tels accumulateurs au lithium résultent de la  
lamination / assemblage de trois films minces (assemblage tricouche) : un  
film d'électrode positive contenant un matériau électro-chimiquement actif,  
25 un film d'électrolyte polymérique alcalin, notamment un polyéther, et d'un  
sel de lithium, et un film d'une électrode négative à base de lithium.

L'accumulateur est mis en circuit par un collecteur associé à  
l'électrode positive, l'électrode négative faisant elle-même office de  
collecteur.

30 L'épaisseur d'un tel accumulateur est de l'ordre de 30 à 300  $\mu\text{m}$ ,  
chacun des films d'électrode ayant une épaisseur de 10 à 100  $\mu\text{m}$ . Il est à  
noter que l'électrolyte polymérique jouant essentiellement un rôle de



transporteur de cations, son épaisseur peut être mince, notamment beaucoup plus mince que les électrodes auxquelles il se trouve associé.

Afin de limiter encore la formation de dendrites, on a proposé de modifier la surface de l'anode de lithium par de l'acide fluorhydrique (Takehara : 8ème congrès international de Nagoya 1996). Ce traitement de l'anode de lithium améliore sensiblement les performances des cellules, le fluor modifie la couche oxydée de la surface du lithium ce qui diminue la réactivité du lithium vis-à-vis de l'électrolyte.

On a également proposé d'incorporer du CO<sub>2</sub> (Z. Takehara et al, J. Power Sources, 43/44, 3 77 (1993)).

C'est par une voie tout à fait différente que les inventeurs ont résolu le problème exposé ci-dessus.

Un des objets de la présente invention est de proposer de nouveaux électrolytes polymériques tout solide permettant d'assurer de très nombreux cycles charge/décharge à énergie spécifique quasiment constante par la diminution notamment du phénomène d'arborescence lors du redépôt de lithium sur l'électrode négative de lithium.

Par ailleurs, ces nouveaux électrolytes polymériques tout solide sont de fabrication aisée et présentent d'excellentes propriétés mécaniques. L'invention est basée sur l'observation que l'addition aux électrolytes polymériques tout solide, en plus éventuellement des charges usuelles, de faibles quantités de polymères fluorés permet d'atteindre les résultats recherchés et énumérés ci-dessus.

L'invention concerne donc en premier lieu un générateur électrochimique tout solide comprenant une électrode négative apte à fournir un cation lithium, un électrolyte polymérique tout solide formé d'un matériau macromoléculaire dans lequel un sel de lithium ionisé est dissout et une électrode positive apte à incorporer l'espèce non ionisée correspondant audit cation lithium, caractérisé en ce que l'électrolyte polymérique tout solide comprend au moins un (le cas échéant plusieurs) polymère(s) fluoré(s) dans un ratio massique : matériau macromoléculaire/polymère(s) fluoré(s) compris entre 6 et 700.

En l'état actuel de l'analyse du phénomène constaté expérimentalement il semble que les composés fluorés réagissent selon une réaction acido-basique par la substitution des espèces contenant de l'oxygène (oxyde, hydroxyde carbonate) et/ou de l'azote par du fluor. Les  
5 composés fluorés réagissent en particulier selon cette hypothèse avec l'hydroxyde de lithium et / ou l'oxyde de lithium.

Les polymères fluorés peuvent être de nature très diverses, mais on cite en particulier : PVDF, PHFP, PCTFE, PTFE, PVF<sub>2</sub>, PVF ....

Bien entendu, un ou plusieurs polymères fluorés peuvent être  
10 utilisés.

De préférence l'électrolyte polymérique alcalin comprend environ 0,1 à 10 % en masse de polymères fluorés, de préférence 0,5 à 5 % en masse.

Cette gamme de valeur est suffisamment faible pour ne pas trop  
15 dégrader la conductivité ionique et pas assez important pour modifier de manière significative la tenue mécanique. Le ratio massique entre le polyether et le polymère fluoré est nettement supérieur à celui utilisé dans la technologie gélifiée puisque celui ci est au minimum égale à 6.

Dans le cas de l'électrode négative, on peut avoir recours à tout  
20 composé capable de libérer un ion de lithium, à son interface avec l'électrolyte polymérique, de préférence une électrode de lithium. On pourrait également envisager l'utilisation d'une électrode composite et prévoir la présence d'un collecteur.

L'électrode positive selon une variante préférée peut consister en  
25 un matériau composite, de préférence sensiblement homogène, de la matière active, d'un composé inerte à conduction électronique favorisant le transfert des charges électriques vers le collecteur tel que le graphite (ou le noir d'acétylène) et de l'électrolyte polymérique.

En ce qui concerne l'électrode positive, on fera appel à tout  
30 composé mixte ou composé intercalaire comprenant des composés ou sels d'un métal de transition alcalin possédant une forte activité électronique à l'égard des métaux alcalins et susceptibles d'imposer à ceux-ci, lorsqu'ils

sont à l'état ionisé, un potentiel chimique faible vis-à-vis de celui qu'ils présentent lorsqu'ils se trouvent à l'état métallique.

Selon une variante avantageuse, l'électrode positive est une électrode composite comprenant du carbone, une matière active à base  
5 d'un métal de transition et une matrice d'un électrolyte polymérique.

Parmi les matières actives, on peut citer avantageusement l'oxyde de vanadium, l'oxyde de manganèse, l'oxyde de nickel, l'oxyde de cobalt, un mélange de ces matières actives.

Les électrolytes polymériques tout solide sont constitués d'un  
10 matériau macromoléculaire à conduction ionique, formé au moins en partie par une solution polymérique d'un composé ionique lithié entièrement dissout au sein du matériau macromoléculaire polymérique plastique. De tels matériaux sont par exemple décrits dans le brevet européen n° 13 199. Les copolymères dérivés de l'oxyde d'éthylène sont les matériaux  
15 macromoléculaires les plus couramment utilisés et ont déjà été décrits dans de nombreux documents.

L'épaisseur de l'électrolyte polymérique tout solide est généralement comprise entre 2 et 100  $\mu\text{m}$  et de préférence entre 5 et 30  $\mu\text{m}$ .

20 En général de nombreux documents se rapportent à la préparation des constituants principaux de ces ensembles.

Le document FR-A-2 616 971 décrit par exemple la préparation d'une électrode au lithium ou alliage lithié par laminage, tandis que les documents EP-A-0 285 476 et EP-A-0 357 859 décrivent la préparation  
25 d'une telle électrode par dépôt en phase fondue.

Les documents FR-A-2 442 512, FR-A-2 523 769, FR-A-2 542 322, FR-A-2 557 735, FR-A-2 606 216 et US-A-4 6290 944 décrivent diverses formulations de l'électrolyte.

Le document FR-A-2 563 382 décrit diverses formulations de  
30 matériau de l'électrode positive à base de  $\text{V}_2\text{O}_5$  et d'oxyde et sulfure métallique.

De préférence l'électrode positive aura une épaisseur comprise entre 10 et 150  $\mu\text{m}$ , et une proportion de matière active comprise entre 20 et 80 %, en masse.

Plus précisément, très préférentiellement l'électrode positive aura  
5 une épaisseur comprise entre 10 et 100 $\mu\text{m}$ , très avantageusement entre 20 et 100 $\mu\text{m}$  et une proportion de matière active comprise entre 25 et 65% en masse très avantageusement entre 30 et 65%, voire entre 45 et 65%.

Afin de contrôler de façon encore plus efficace le phénomène d'arborescence, il a été trouvé de façon inattendue qu'il était avantageux  
10 qu'un composé antioxydant soit présent dans l'électrolyte polymérique.

Bien que cette quantité d'antioxydant puisse varier dans des proportions notables selon la nature du polymère utilisé, on utilisera avantageusement une proportion de composé antioxydant comprise entre 0,5 et 3 % par rapport à la masse de polymère. Il est bien évident que cet  
15 antioxydant devra être compatible avec ledit polymère.

Parmi les antioxydants convenant dans le cadre de la présente invention, on peut citer le chimassorb® 119, commercialisé par la société Ciba-Geigy. On peut également citer les dérivés de quinone ou d'hydroquinone, les antioxydants phénoliques.

20 Avantageusement, l'électrolyte polymérique tout solide comporte une proportion significative de magnésie entre 5 et 30 %, de préférence entre 8 et 25 % en masse.

L'invention concerne également de nouveaux électrolytes polymères tout solide utiles, notamment, pour la réalisation de générateurs électrochimiques selon l'invention, constitués d'un matériau macromoléculaire dans lequel un sel de lithium ionisé est dissout,  
25 caractérisé en ce que l'électrolyte polymérique comprend au moins un polymère fluoré et le ratio massique : matériau macromoléculaire/polymères fluoré(s) est compris entre 6 et 700.

30 La description ci-dessus relative au générateur électrochimique et concernant le matériau macromoléculaire, le composé ionique et les polymères fluorées s'appliquent à l'électrolyte polymérique selon l'invention.



Le polymère est de préférence un polyéther choisi dans le groupe constitué par les polymères résultant de la polymérisation de l'oxyde d'éthylène, de l'oxyde de propylène ou d'autres oxyalkylènes.

Le mélange du polymère, du composé ionique, du ou des polymères fluorés et éventuellement la magnésie est effectué de manière connue selon les techniques couramment utilisées dans le domaine des polymères. Le film d'électrolyte est obtenu par extrusion, coextrusion avec les films d'électrode et de collecteur ou par enduction.

Outre l'arrêt de la propagation des dendrites lors de la première recharge, on constate que cet effet se prolonge sur une longue période.

D'autres caractéristiques, buts et avantages de la présente invention apparaîtront à la lecture des exemples qui vont suivre, et en regard du dessin annexé donné à titre d'exemple non limitatif.

#### Exemple 1

La figure unique est une vue schématique en coupe d'un générateur électrochimique.

On a représenté sur la figure unique la batterie 1 constitué par une électrode positive 2, un électrolyte 3 et une électrode négative au lithium 4, ces trois éléments étant réalisés selon l'invention et un collecteur 5 associé à l'électrode positive, l'électrode négative 4 au lithium jouant le rôle de collecteur.

L'électrode positive est une électrode composite comprenant un mélange d'oxyde de vanadium, d'électrolyte et de noir d'acétylène, à raison de 12 % en volume de noir d'acétylène.

L'électrolyte est constitué de 69.7 % de polyoxyde d'éthylène de masse moléculaire 300 000 dans lequel est mis en solution du trifluorosulfonylimidure de lithium en proportion telle que le rapport atomique oxygène/lithium soit égal à environ 20 (soit 17.6 %), de 9.8 % d'oxyde de magnésium, de 0.7% d'antioxydant (irganox) et de 2.2 % de copolymère PVDF/HFP.

L'électrode positive a une capacité d'environ 1 mAh/cm<sup>2</sup> pour une épaisseur de 60 µm.



L'épaisseur de l'électrode négative, dont la surface est bien uniforme, est de 50  $\mu\text{m}$  et l'épaisseur du polymère électrolyte est de 50  $\mu\text{m}$ .

Ledit générateur électrochimique après 300 cycles charge/décharge n'a pas présenté de variation significative de l'énergie spécifique.

## 5 Exemple 2

Dans cette exemple une comparaison est faite entre les performances de 2 générateurs. La batterie 2 est identique à la batterie 1 citée à l'exemple 1. La batterie 3 est constituée d'une électrode positive et d'une électrode négative identique à celle de la batterie 2. L'électrolyte de la  
10 batterie 3 est constitué de 71.3 % de polyoxyde d'éthylène de masse moléculaire 300 000 dans lequel est mis en solution du trifluorosulfonylimidure de lithium en proportion telle que le rapport atomique oxygène/lithium soit égal à environ 20 (soit 18 %), de 10 % d'oxyde de magnésium, de 0.7 % d'antioxydant (irganox). Son épaisseur est de 50  $\mu\text{m}$ .

15 La seule différence entre ces 2 générateurs est la présence de copolymère PVDF/HFP que l'on trouve dans l'électrolyte de la batterie 2.

Ces deux batteries sont cyclées sous une densité de courant contrôlée. Le temps de charge est de 10 heures et le temps de décharge est de 5 heures. La densité de courant est augmentée progressivement  
20 jusqu'à atteindre la capacité maximale de la batterie ou à provoquer un court circuit du à la formation d'une dendrite.

Dans le cas de la batterie 3 un court circuit apparaît lorsque la densité du courant de charge dépasse 0.1  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . Dans le cas de la batterie 2 il est possible d'appliquer un courant de charge de 0.2  $\text{mA}/\text{cm}^2$   
25 sans provoquer de court circuit. On atteint alors la capacité maximum de la batterie.

L'utilisation du polymère fluoré permet donc de charger la batterie sous des densités de courants plus importantes.





## REVENDICATIONS

1. Générateur électrochimique (1) tout solide comprenant une  
électrode négative (4) apte à fournir un cation lithium, un électrolyte  
5 polymérique tout solide (3) formé d'un matériau macromoléculaire dans  
lequel un sel de lithium ionisé est dissout et une électrode positive apte à  
incorporer l'espèce non ionisée correspondant audit cation lithium,  
caractérisé en ce que l'électrolyte polymérique tout solide comprend un ou  
plusieurs polymères fluorés et que le ratio massique : matériau  
10 macromoléculaire/polymère(s) fluoré(s) est compris entre 6 et 700.
2. Générateur électrochimique tout solide selon la revendication  
1, caractérisé en ce que l'électrolyte polymérique alcalin tout solide  
comprend 0,1 à 10 % en masse de polymère(s) fluoré(s).
3. Générateur électrochimique tout solide selon la revendication  
15 1, caractérisé en ce que l'électrolyte polymérique alcalin tout solide  
comprend 0,5 à 5 % en masse de polymère(s) fluoré(s).
4. Générateur électrochimique tout solide selon l'une des  
revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que le polymère fluoré est choisi  
dans le groupe comprenant les polymères suivants PVDF, PHFP, PCTFE,  
20 PTFE, PVF<sub>2</sub>, PVF.
5. Générateur électrochimique tout solide selon l'une des  
revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que l'électrode positive est en  
un matériau composite, de la matière active, d'un composé inerte à  
conduction électronique favorisant le transfert des charges électriques vers  
25 un collecteur, tel que le graphite ou le noir d'acétylène, et de l'électrolyte  
polymérique.
6. Générateur électrochimique tout solide selon l'une des  
revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que l'électrode positive est  
constituée d'un composé mixte ou composé intercalaire comprenant des  
30 composés ou sels d'un métal de transition alcalin possédant une forte  
activité électronique à l'égard des métaux alcalins et susceptibles d'imposer  
à ceux-ci, lorsqu'ils sont à l'état ionisé, un potentiel chimique faible vis-à-vis  
de celui qu'ils présentent lorsqu'ils se trouvent à l'état métallique.



7. Générateur électrochimique tout solide selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'électrode positive est une électrode composite comprenant du carbone, une matière active à base d'un métal de transition et une matrice d'un électrolyte polymérique.

5 8. Générateur électrochimique tout solide selon l'une des revendications 5 ou 7, caractérisé en ce que la matière active est choisie dans le groupe constitué par les oxydes de vanadium, de manganèse, de nickel, de cobalt ou un mélange de ces matières actives.

10 9. Générateur électrochimique tout solide selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'électrode positive a une épaisseur comprise entre 10 et 150  $\mu\text{m}$  et une proportion de matière active comprise entre 20 et 80 % en masse.

15 10. Générateur électrochimique tout solide selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'électrode positive a une épaisseur comprise entre 10 et 100  $\mu\text{m}$  et une proportion de matière active comprise entre 25 et 65 % en masse.

20 11. Générateur électrochimique tout solide selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le matériau macromoléculaire de l'électrolyte polymérique tout solide est un polyether à base de polyoxyde d'éthylène ou de propylène, ou d'oxyalkylènes.

12. Générateur électrochimique tout solide selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que l'électrode négative est une électrode de lithium.

25 13. Générateur électrochimique tout solide selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que l'électrolyte polymérique comprend de la magnésie, de préférence 5 à 30 % en masse, très avantageusement entre 8 et 25% en masse.

30 14. Générateur électrochimique tout solide selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que le matériau macromoléculaire de l'électrolyte polymérique tout solide est formé par extrusion ou par co-extrusion avec les films d'électrodes.



15. Générateur électrochimique tout solide selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé par le fait que l'électrolyte polymérique comprend un composé antioxydant.

16. Générateur électrochimique tout solide selon la revendication 5 15, caractérisé par le fait que la proportion de composé antioxydant est comprise entre 0,5 et 3% par rapport à la masse de polymère.

17. Générateur électrochimique tout solide selon l'une des revendications 15 ou 16, caractérisé par le fait que l'oxydant est choisi dans le groupe comprenant les dérivés de quinone ou d'hydroquinone, les antioxydants phénoliques. 10

18. Electrolyte polymérique tout solide formé d'un matériau moléculaire dans lequel un sel de lithium ionisé est dissout, et comprenant un ou plusieurs polymères fluorés, tel que défini aux revendications 1 à 17 utile, notamment, pour la réalisation de générateurs électrochimiques tout solide selon l'une des revendications 1 à 17, dans lequel le ratio massique matériau macromoléculaire/polymère(s) fluoré(s) est compris entre 6 et 700. 15



1 / 1

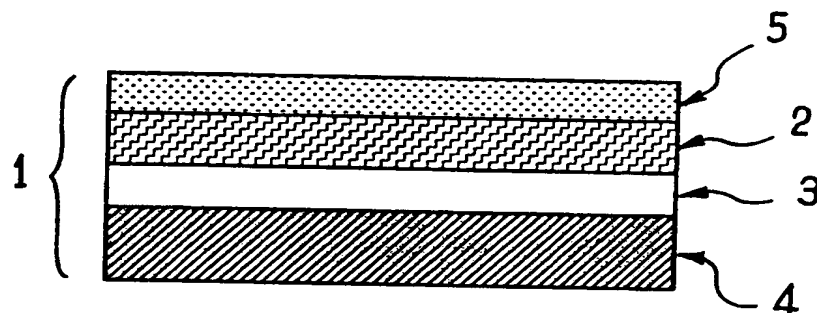


Fig. Unique



r

1

01

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Patent Application No  
PCT/FR 01/01379

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 H01M10/40 H01M4/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, INSPEC, COMPENDEX

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 893 836 A (SHARP KK) 27 January 1999 (1999-01-27) column 3, line 33 - line 50 column 5, line 7 - line 45 column 8, line 3 - line 57 examples 1-3,10 column 4, line 9 - line 30 ----- -/-	1-8,11, 12,18

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 September 2001

Date of mailing of the international search report

17/09/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gamez, A

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 01/01379

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JONG-UK KIM AND AL: "Conductivity and transference number of poly(ethylene oxide)/poly(vinylidene fluoride) blend plasticized polymer electrolytes" PROCEEDINGS OF THE 5TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON PROPERTIES AND APPLICATIONS OF DIELECTRIC MATERIALS, no. 2, 25 May 1997 (1997-05-25), pages 646-649, XP002158884 page 646, right-hand column, paragraph 3 -page 647, left-hand column, paragraph 1 page 647, left-hand column, paragraph 3	1-4, 6-8, 11, 12, 18
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 08, 30 June 1998 (1998-06-30) -& JP 10 077401 A (FUJIKURA LTD), 24 March 1998 (1998-03-24) abstract	1, 4, 11, 18
A	US 5 658 685 A (OLIVER MANUEL) 19 August 1997 (1997-08-19) column 2, line 45 -column 3, line 10 column 3, line 41 - line 52 column 4, line 18 - line 29 column 4, line 43 - line 57 example 2	1, 4-8, 11, 18
A	US 5 925 483 A (KEJHA JOSEPH B ET AL) 20 July 1999 (1999-07-20) column 2, line 47 -column 3, line 35 column 4, line 7 - line 26 claims 1-5; example 3	1, 4, 5, 8, 11, 12, 18
A	D. GOLODNITSKY AND AL: "Conduction mechanisms in concentrated LiI-Polyethylene oxide-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -based solid electrolytes" JOURNAL OF ELECTROCHEMICAL SOCIETY, vol. 144, no. 10, October 1997 (1997-10), pages 3484-3491, XP002158865 page 3484, right-hand column, paragraph 2 page 3490, left-hand column, paragraph 3 table 5	1-4, 11, 18
	-/-	



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 01/01379

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>K. M. ABRAHAM AND AL: "Inorganic-organic composite solid polymer electrolytes" JOURNAL OF ELECTROCHEMICAL SOCIETY, vol. 147, no. 4, April 2000 (2000-04), page 1251-1256 XP002158866 page 1251, left-hand column, paragraph 3 page 1251, column D, paragraph 5 page 1252, left-hand column, paragraph 8 -right-hand column, paragraph 1 page 1254, right-hand column, paragraph 2 page 1255, left-hand column, paragraph 2 -right-hand column, paragraph 2</p>	1,4,12, 18
A	<p>US 5 507 965 A (PADOY CHRISTIAN ET AL) 16 April 1996 (1996-04-16) column 2, line 28 - line 50 column 3, line 22 - line 31 claims 1-4</p>	15-17

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 01/01379

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0893836	A	27-01-1999	JP 11035765 A	09-02-1999
			US 6159638 A	12-12-2000
JP 10077401	A	24-03-1998	NONE	
US 5658685	A	19-08-1997	CN 1216164 A	05-05-1999
			EP 0846346 A	10-06-1998
			JP 2001503906 T	21-03-2001
			WO 9708765 A	06-03-1997
			US 5639573 A	17-06-1997
US 5925483	A	20-07-1999	NONE	
US 5507965	A	16-04-1996	FR 2716457 A	25-08-1995
			CA 2143149 A	24-08-1995
			CZ 9500464 A	15-11-1995
			EP 0670346 A	06-09-1995
			JP 8053614 A	27-02-1996
			PL 307391 A	04-09-1995

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De: le International No  
PCT/FR 01/01379

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 H01M10/40 H01M4/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 H01M

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, INSPEC, COMPENDEX

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
-------------	--	-------------------------------

X	EP 0 893 836 A (SHARP KK) 27 janvier 1999 (1999-01-27) colonne 3, ligne 33 - ligne 50 colonne 5, ligne 7 - ligne 45 colonne 8, ligne 3 - ligne 57 exemples 1-3,10 colonne 4, ligne 9 - ligne 30 ----- -/-	1-8,11, 12,18
---	---	------------------

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

\*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

\*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

\*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

\*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

\*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

10 septembre 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

17/09/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Gamez, A

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Je internationale No

PCT/FR 01/01379

C (oult) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	JONG-UK KIM AND AL: "Conductivity and transference number of poly(ethylene oxide)/poly(vinylidene fluoride) blend plasticized polymer electrolytes" PROCEEDINGS OF THE 5TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON PROPERTIES AND APPLICATIONS OF DIELECTRIC MATERIALS, no. 2, 25 mai 1997 (1997-05-25), pages 646-649, XP002158884 page 646, colonne de droite, alinéa 3 -page 647, colonne de gauche, alinéa 1 page 647, colonne de gauche, alinéa 3	1-4, 6-8, 11, 12, 18
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 08, 30 juin 1998 (1998-06-30) -& JP 10 077401 A (FUJIKURA LTD), 24 mars 1998 (1998-03-24) abrégé	1, 4, 11, 18
A	US 5 658 685 A (OLIVER MANUEL) 19 août 1997 (1997-08-19) colonne 2, ligne 45 -colonne 3, ligne 10 colonne 3, ligne 41 - ligne 52 colonne 4, ligne 18 - ligne 29 colonne 4, ligne 43 - ligne 57 exemple 2	1, 4-8, 11, 18
A	US 5 925 483 A (KEJHA JOSEPH B ET AL) 20 juillet 1999 (1999-07-20) colonne 2, ligne 47 -colonne 3, ligne 35 colonne 4, ligne 7 - ligne 26 revendications 1-5; exemple 3	1, 4, 5, 8, 11, 12, 18
A	D. GOLODNITSKY AND AL: "Conduction mechanisms in concentrated LiI-Polyethylene oxide-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -based solid electrolytes" JOURNAL OF ELECTROCHEMICAL SOCIETY, vol. 144, no. 10, octobre 1997 (1997-10), pages 3484-3491, XP002158865 page 3484, colonne de droite, alinéa 2 page 3490, colonne de gauche, alinéa 3 tableau 5	1-4, 11, 18
	-/-	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De: P le Internationale No  
PCT/FR 01/01379

C.(outre) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>K. M. ABRAHAM AND AL: "Inorganic-organic composite solid polymer electrolytes" JOURNAL OF ELECTROCHEMICAL SOCIETY, vol. 147, no. 4, avril 2000 (2000-04), page 1251-1256 XP002158866 page 1251, colonne de gauche, alinéa 3 page 1251, colonne D, alinéa 5 page 1252, colonne de gauche, alinéa 8 -colonne de droite, alinéa 1 page 1254, colonne de droite, alinéa 2 page 1255, colonne de gauche, alinéa 2 -colonne de droite, alinéa 2</p>	1,4,12, 18
A	<p>US 5 507 965 A (PADOY CHRISTIAN ET AL) 16 avril 1996 (1996-04-16) colonne 2, ligne 28 - ligne 50 colonne 3, ligne 22 - ligne 31 revendications 1-4</p>	15-17

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De l'Office International No

PCT/FR 01/01379

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0893836 A	27-01-1999	JP 11035765 A US 6159638 A	09-02-1999 12-12-2000
JP 10077401 A	24-03-1998	AUCUN	
US 5658685 A	19-08-1997	CN 1216164 A EP 0846346 A JP 2001503906 T WO 9708765 A US 5639573 A	05-05-1999 10-06-1998 21-03-2001 06-03-1997 17-06-1997
US 5925483 A	20-07-1999	AUCUN	
US 5507965 A	16-04-1996	FR 2716457 A CA 2143149 A CZ 9500464 A EP 0670346 A JP 8053614 A PL 307391 A	25-08-1995 24-08-1995 15-11-1995 06-09-1995 27-02-1996 04-09-1995

# TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

## PCT

### RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire <b>341932/18620</b>	<b>POUR SUITE A DONNER</b> voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après	
Demande internationale n° <b>PCT/FR 01/ 01379</b>	Date du dépôt international (jour/mois/année) <b>04/05/2001</b>	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) <b>04/05/2000</b>
Déposant <b>BOLLORE et al.</b>		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 5 feuilles.

☒ Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

#### 1. Base du rapport

a. En ce qui concerne la **langue**, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.

☐ la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.

b. En ce qui concerne **les séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :

☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.

☐ déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.

☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.

☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.

☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.

☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2. ☐ **Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche** (voir le cadre I).

3. ☐ **Il y a absence d'unité de l'invention** (voir le cadre II).

4. En ce qui concerne le **titre**,

☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.

☐ Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

5. En ce qui concerne l'**abrégé**,

☐ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant

☒ le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure **des dessins** à publier avec l'abrégé est la Figure n°

☒ suggérée par le déposant.

☐ parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.

☐ parce que cette figure caractérise mieux l'invention.

1  
☐ Aucune des figures n'est à publier.





**Cadre III    TEXTE DE L'ABREGE (suite du point 5 de la première feuille)**

L'invention concerne un générateur électrochimique tout solide (1) comprenant une électrode négative (4) apte à fournir un cation lithium, un électrolyte polymérique tout solide (3) formé d'un matériau macromoléculaire dans lequel un sel de lithium ionisé est dissout et une électrode positive apte(2) à incorporer l'espèce non ionisée correspondant audit cation lithium, caractérisé en ce que l'électrolyte polymérique tout solide comprend un ou plusieurs polymère(s) fluoré(s) et que le ratio massique matériau macromoléculaire/polymère(s) fluoré(s) est compris entre 6 et 700.



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

ST/FR 01/01379

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 H01M10/40 H01M4/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 H01M

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, INSPEC, COMPENDEX

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 893 836 A (SHARP KK) 27 janvier 1999 (1999-01-27) colonne 3, ligne 33 - ligne 50 colonne 5, ligne 7 - ligne 45 colonne 8, ligne 3 - ligne 57 exemples 1-3,10 colonne 4, ligne 9 - ligne 30 --- -/--	1-8,11, 12,18



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*G\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

10 septembre 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

17/09/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Gamez, A



C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	JONG-UK KIM AND AL: "Conductivity and transference number of poly(ethylene oxide)/poly(vinylidene fluoride) blend plasticized polymer electrolytes" PROCEEDINGS OF THE 5TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON PROPERTIES AND APPLICATIONS OF DIELECTRIC MATERIALS, no. 2, 25 mai 1997 (1997-05-25), pages 646-649, XP002158884 page 646, colonne de droite, alinéa 3 -page 647, colonne de gauche, alinéa 1 page 647, colonne de gauche, alinéa 3 ---	1-4, 6-8, 11, 12, 18
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 08, 30 juin 1998 (1998-06-30) -& JP 10 077401 A (FUJIKURA LTD), 24 mars 1998 (1998-03-24) abrégé ---	1, 4, 11, 18
A	US 5 658 685 A (OLIVER MANUEL) 19 août 1997 (1997-08-19) colonne 2, ligne 45 -colonne 3, ligne 10 colonne 3, ligne 41 - ligne 52 colonne 4, ligne 18 - ligne 29 colonne 4, ligne 43 - ligne 57 exemple 2 ---	1, 4-8, 11, 18
A	US 5 925 483 A (KEJHA JOSEPH B ET AL) 20 juillet 1999 (1999-07-20) colonne 2, ligne 47 -colonne 3, ligne 35 colonne 4, ligne 7 - ligne 26 revendications 1-5; exemple 3 ---	1, 4, 5, 8, 11, 12, 18
A	D. GOLODNITSKY AND AL: "Conduction mechanisms in concentrated LiI-Polyethylene oxide-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -based solid electrolytes" JOURNAL OF ELECTROCHEMICAL SOCIETY, vol. 144, no. 10, octobre 1997 (1997-10), pages 3484-3491, XP002158865 page 3484, colonne de droite, alinéa 2 page 3490, colonne de gauche, alinéa 3 tableau 5 --- -/--	1-4, 11, 18



C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>K. M. ABRAHAM AND AL: "Inorganic-organic composite solid polymer electrolytes"  JOURNAL OF ELECTROCHEMICAL SOCIETY,  vol. 147, no. 4, avril 2000 (2000-04),  page 1251-1256 XP002158866  page 1251, colonne de gauche, alinéa 3  page 1251, colonne D, alinéa 5  page 1252, colonne de gauche, alinéa 8  -colonne de droite, alinéa 1  page 1254, colonne de droite, alinéa 2  page 1255, colonne de gauche, alinéa 2  -colonne de droite, alinéa 2  -----</p>	1,4,12, 18
A	<p>US 5 507 965 A (PADOY CHRISTIAN ET AL)  16 avril 1996 (1996-04-16)  colonne 2, ligne 28 - ligne 50  colonne 3, ligne 22 - ligne 31  revendications 1-4  -----</p>	15-17





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 01/01379

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0893836	A	27-01-1999	JP 11035765 A	09-02-1999
			US 6159638 A	12-12-2000
JP 10077401	A	24-03-1998	NONE	
US 5658685	A	19-08-1997	CN 1216164 A	05-05-1999
			EP 0846346 A	10-06-1998
			JP 2001503906 T	21-03-2001
			WO 9708765 A	06-03-1997
			US 5639573 A	17-06-1997
US 5925483	A	20-07-1999	NONE	
US 5507965	A	16-04-1996	FR 2716457 A	25-08-1995
			CA 2143149 A	24-08-1995
			CZ 9500464 A	15-11-1995
			EP 0670346 A	06-09-1995
			JP 8053614 A	27-02-1996
			PL 307391 A	04-09-1995

